

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-291114

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

C08F 10/06

C08J 3/28

C08L 23/10

(21)Application number : 08-105847

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 25.04.1996

(72)Inventor : IWASHITA TOSHIYUKI  
MURAYAMA KOUSHIN  
FUJISHI HIROSHI

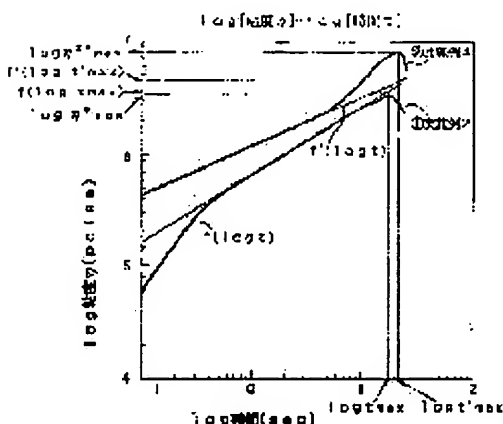
## (54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin compsn. excellent in moldability, fusibility and appearance.

SOLUTION: This polypropylene resin compsn. has a  $\beta$ -crystallite rate of at least 10% when measured using a press-molded form subjected to isothermal crystallization at 30°C and 100°C and a melt flow rate of 0.05 to 1,000g/10min, and satisfies the following formula:  $\beta(30) > \beta(100)$  wherein  $\beta(30)$  is the  $\beta$ -crystallite rate when subjected to isothermal crystallization at 30°C and  $\beta(100)$  is a  $\beta$ -crystallite rate when subjected to isothermal crystallization at 100°C, and the following formula:  $\log \eta^*_{\max} < f(\log t_{\max})$  in a curve showing the  $\log \eta^*$  vs.  $\log t$  relationship obtd. by measurement of tensile viscosity at a strain rate of 0.1 sec wherein  $\log \eta^*_{\max}$  is the maximum value of  $\log \eta^*$  and  $f(\log t_{\max})$  is the maximum value of  $f(\log t)$  representing a tangent

with the curve at  $\log t=0$  (provided that  $\log \eta^*$  is the absolute value of tensile viscosity (poise),  $t$  is the time from the start of elongation (sec), and  $t_{\max}$  is the time when  $\log \eta^*$  shows the maximum value of  $\log \eta^*_{\max}(\text{sec})$ ).



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A beta crystal molar fraction when it measures using a press-forming article which carried out isothermal crystallization at 30 \*\* is not less than 10%, and (the formula 1) is filled when a beta crystal molar fraction at the time of carrying out isothermal crystallization at 30 \*\* and 100 \*\*, respectively is set to beta (30) and beta (100) (formula 1),  $\beta(30) > \beta(100)$

And  $f(\log t_{\max})$  at the time of expressing a tangent of  $\log t = 0$  of maximum  $\log \eta^*$  max of  $\log \eta^*$  and the above-mentioned curve as  $f(\log t)$  in a curve showing a relation of  $\log \eta^*$  and  $\log t$  which were obtained from elongational viscosity measurement with 0.1-/sec of a strain rate, (The formula 2) is filled and it is  $\log(\text{formula 2}) \eta^*_{\max} < f(\log t_{\max})$ .

[-- here, time (sec) for  $\eta^*$  to show an absolute value (poise) of elongational viscosity, for  $t$  show time (sec) from an extension start, and for  $\log \eta^*$  show maximum  $\log \eta^*_{\max}$ , as for  $t_{\max}$  is shown. ] and a polypropylene resin constituent, wherein melt flow rates are 0.05 to 1000g/10 minutes.

[Claim 2] The polypropylene resin constituent according to claim 1, wherein melt kneading of 0.5 to 6 % of the weight of the resin characterized by comprising the following which carried out processing which generates a hyperoxidation radical to a polypropylene resin is carried out in the state where a hyperoxidation radical is not deactivated before melting.

(A1) 94 to 99.5 % of the weight of polypropylene resins whose melt flow rates are 0.05-1000g/10 minutes.

(A2) Following (a) and physical properties of (b).

(a) Melt flow rates are 5g/10 minutes or less.

(b) An isotactic pentad molar fraction (IP) and a melt flow rate (MFR) should fill the formula 3.

(Formula 3)  $IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$  [Claim 3] The polypropylene resin constituent according to claim 2, wherein processing which generates a hyperoxidation radical is ionizing radiation irradiation treatment.

[Claim 4]The polypropylene resin constituent according to claim 3, wherein ionizing radiation is a gamma ray.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention provides the polypropylene resin constituent excellent in a moldability, thermal melting arrival nature, and appearance.

[0002]

[Description of the Prior Art]Polypropylene (PP) is used in various fields, such as the heat resistance, rigidity therefore a household appliance, an automotive interior material, and a container. However, there is a problem that the melting point is high in the point of a moldability, and the energy at the time of melting molding is large. The crystal part of this polypropylene has many crystalline forms, such as  $\alpha$  \*\*, a  $\beta$  crystal,  $\gamma$  \*\*, and SUMETIKKU \*\*.  $\alpha$  \*\* is the most stable crystal system in a high-melting point, and the rigidity of resin and heat resistance are excellent, so that  $\alpha$  \*\*\*\*\* is large. On the other hand, since the energy at the time of melting molding is small excellent in a moldability and also polypropylene with a high  $\beta$  crystal molar fraction contains a low-melt point solution ingredient, it excels in thermal melting arrival nature. By the system including both, since refractive indices differ, as a result of scattering about lights more mostly, it is known for the  $\beta$  crystal and the spherulite of  $\alpha$  \*\* that polypropylene will become opaque like polyethylene. It seems that PP containing a  $\beta$  crystal is excellent also in processability since a  $\beta$  crystal is still more unstable in energy to  $\alpha$  \*\*. These crystal structures change with existence of the molecular structure of polypropylene and a nucleus agent, and crystallization conditions.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The technique using the nucleating additive of a  $\beta$  crystal as the technique of making a  $\beta$  crystal generate so much is proposed (JP,6-1892,A, JP,6-107875,A). However, existence of the  $\beta$  crystal nucleating additive used for these has the problem of coloring resin. Although the increase in the  $\beta$  crystal molar fraction by irradiating directly with an electron beam the film which contains a considerable amount of  $\beta$  crystals beforehand is reported to Z. Phys. B-Condensed Matter 65 and 347 (1987), Neither the higher-order-structure formation in the case of crystallization from melt kneading nor relation with the molecular structure of polypropylene is indicated at all. Although it has reported that the polypropylene which carried out gamma irradiation acts as a nucleating additive to the German literature Kunststoffe and 73,258 (1983), a statement that a  $\beta$  crystal increases is not found. In polypropylene radiation, such as a gamma ray or an electron beam, as a method of obtaining the polypropylene which has high melt tension on the other hand The inside of a vacuum, Although indicated by JP,62-121704,A and JP,2-69533,A about the constituent of polypropylene and this polypropylene which were irradiated with and heat-treated under a nitrogen atmosphere, and non-glaring polypropylene, Any statement cannot be found about the crystal structure of the polypropylene obtained by not finding any regulation about the tacticity of irradiated polypropylene. Although the constituent

which becomes a U.S. Pat. No. 5,266,607 item gazette and the No. 5,439,949 gazette from a polypropylene resin and the gelled polypropylene resin which carried out gamma irradiation is indicated, There is no statement about a crystal structure, since the exposure dose is strong, gel occurs and appearance is affected. Although the method of reducing a molecular weight to JP,57-180609,A by adding a part of propylene polymer which carried out the ionizing radiation exposure to propylene polymer is indicated, Any statement cannot be found about the crystal structure of the polypropylene obtained by not finding any regulation about the tacticity of irradiated polypropylene. This invention solves the above-mentioned problem and provides the polypropylene resin constituent excellent in a moldability, thermal melting arrival nature, and appearance.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A beta crystal molar fraction when a polypropylene resin constituent of this invention is measured using a press-forming article which carried out isothermal crystallization at 30 °C is not less than 10%, And (the formula 1) is filled when a beta crystal molar fraction at the time of carrying out isothermal crystallization at 30 °C and 100 °C, respectively is set to beta (30) and beta (100) (formula 1),  $\beta(30) > \beta(100)$

And  $f(\log t_{max})$  at the time of expressing a tangent of  $\log t = 0$  of maximum  $\log t_{max}$  of  $\log t_{max}$  and the above-mentioned curve as  $f(\log t)$  in a curve showing a relation of  $\log t_{max}$  and  $\log t$  which were obtained from elongational viscosity measurement with 0.1-/sec of a strain rate, (The formula 2) is filled and it is  $\log(\text{formula 2}) \eta_{max} < f(\log t_{max})$ .

[-- here, time (sec) for  $\eta_{max}$  to show an absolute value (poise) of elongational viscosity, for  $t$  show time (sec) from an extension start, and for  $\log t_{max}$  show maximum  $\log t_{max}$ , as for  $t_{max}$  is shown. It is characterized by] and a melt flow rate being 0.05 to 1000g/10 minutes. Under the present circumstances, 94 to 99.5 % of the weight of polypropylene resins whose melt flow rates (A1) are 0.05-1000g/10 minutes, (A2) It is desirable to carry out melt kneading of 0.5 to 6 % of the weight of the resin which carried out processing which generates a hyperoxidation radical to a polypropylene resin which has the physical properties of following (a) and (b) in the state where a hyperoxidation radical is not deactivated before melting.

(a) Melt flow rates are 5g/10 minutes or less.

(b) An isotactic pentad molar fraction (IP) and a melt flow rate (MFR) should fill the formula 3.

(Formula 3)  $IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$  [0005] It is desirable for processing which generates a hyperoxidation radical to be ionizing radiation irradiation treatment. As for the ionizing radiation, it is desirable that it is a gamma ray.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The polypropylene resin constituent of this invention has a beta crystal molar fraction of not less than 10%. By having a beta crystal not less than 10%, the energy at the time of melt molding is small excellent in a moldability, and also the effect on a thermal melting arrival disposition is seen. It is not less than 20% preferably. A beta crystal molar fraction means the ratio of the beta crystal to the whole crystal part of a polypropylene resin constituent here. The beta crystal molar fraction was measured using the press-forming article which carried out isothermal crystallization at 30 °C. A press molding article is deaerated after remaining heat for 5 minutes at 230 °C using an exclusive metallic mold (10 cm x 10 cm) by thickness 0.5mm, and after

pressurizing for 5 minutes by 60 kg/cm<sup>2</sup>, it is pressurized and produced by 60 kg/cm<sup>2</sup> during 10 minutes using a 30 °C cooling press. In quest of the beta crystal molar fraction, the X-ray scattering profile was first measured on conditions (50 kV and 150 mA) using the CuK line which carried out monochrome as a line source with nickel filter of the X-ray generator by a \*-ized electrical-and-electric-equipment company (RU-200) in the range whose degree of scattering angle (2 theta) is 10-30 degrees. A. TurnerJones et al after calculation of a beta crystal molar fraction amends air dispersion to the obtained dispersion profile; It carried out in accordance with Macromol. Chem. 75 and the method indicated to 134 (1964).

[0007]The polypropylene regin constituent of this invention will fill (the formula 1), if beta crystal content at the time of carrying out isothermal crystallization (press forming) at 30 °C and 100 °C, respectively is set to beta (30) and beta (100).

(Formula 1)  $\beta(30) > \beta(100)$

This shows that the direction which fabricates at low temperature more generates more beta crystals unlike the polypropylene regin constituent containing usual polypropylene and beta crystal nucleating additive. It faces producing a polymer raw material more industrially, and, in many cases, melt kneading is carried out with an extrusion machine, after quenching, the technique of pelletizing is common and the above-mentioned feature is dramatically advantageous to industrial production. The polypropylene regin constituent of an invention, In the curve of  $\log \eta^*$  obtained from elongational viscosity measurement (0.1-/sec of strain rate), and  $\log t$ .  $f(\log t_{\max})$  (however, time for  $\log \eta^*$  to show maximum  $\log \eta^*_{\max}$ , as for  $t_{\max}$ ) at the time of expressing the tangent of  $\log t = 0$  of maximum  $\log \eta^*_{\max}$  of  $\log \eta^*$  and the above-mentioned curve as  $f(\log t)$  ( $f$  is a linear function of  $\log t$ ) shows the following (formula 2).

(Formula 2)  $\log \eta^*_{\max} < f(\log t_{\max})$  -- here, as for  $\eta^*$ , the absolute value of elongational viscosity and  $t$  show the time from an extension start. The above-mentioned curve says the smooth and continuous curve after removing the noise on measurement, etc. If it explains with reference to drawing 1, the curve of \*\* in a figure is meant. That is, in the graph of  $\log \eta^*$  to  $\log t$ , a line is drawn in both the tangents  $f$  of  $\log t = 0$  of curvilinear [ of  $\log \eta^*$  ] \*\*, and its  $\log \eta^*$  ( $\log t$ ). And the value ( $f(t_{\max})$ ) of the tangent  $f(\log t)$  at that time ( $\log t_{\max}$ ) is compared with maximum  $\log \eta^*_{\max}$  of curvilinear \*\* of  $\log \eta^*$ , and  $\log \eta^*_{\max}$  should just be smaller than  $f(\log t_{\max})$ . If (the formula 2) is not filled, melt tension will become high too much and a moldability, especially ductility will get worse.

[0008]As for the polypropylene regin constituent of this invention, what was manufactured as follows is preferred. The polypropylene regin constituent of this invention the physical properties of 94 to 99.5 % of the weight of polypropylene regins whose melt flow rates (A1) are 0.05-1000g/10 minutes, following (a), and (b) to the polypropylene regin which it has a hyperoxidation radical. It is obtained by carrying out melt kneading of 0.5 to 6 % of the weight of the resin which carried out processing to generate in the state where a hyperoxidation radical is not deactivated before melting. (a) Less than melt flow rate (MFR) 5g/10 minute (b) isotactic pentad molar fraction (IP) and MFR have a relation of (the formula 3) (formula 3). Although the technique in particular of generating an  $IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$  hyperoxidation radical is not limited, What is depended on ionizing radiation, especially gamma irradiation is preferred. It is because the inside of the crystal of polypropylene is well permeated as it is

a gamma ray, and many hyperoxidation radicals under stable crystal are generated. [0009] Hereafter, it explains still in detail about this invention. As a polypropylene resin used for this invention (A1), gay polo propylene, Or propylene is made into a subject and the block copolymer of a random copolymer with the alpha olefin of a little (10 or less % of the weight of the whole) ethylene, butene-1, and pentene-1 grade or propylene, and alpha olefins, such as ethylene and butene-1, is chosen. In a block copolymer, the rate of the copolymer rubber ingredient of the propylene occupied in this copolymer and other alpha olefins is 5 to 80 % of the weight, and, as for the propylene content in this rubber composition, 30 to 70% of the weight of a thing is used. These may be used by one kind, or may mix and use two or more kinds. MFRs are 0.05-1000g/10 minutes, and the polypropylene resins of (A1) are 0.1-500g/10 minutes preferably. If the moldability of MFR is bad and it, on the other hand, exceeds 1000g/10 minutes in 0.05g/10 minutes or less, the beta crystal molar fraction of not less than 10% will not be obtained. Especially the tacticity of a propylene chain of the polypropylene resin of (A1) is so preferred that it is high tacticity although not limited.

[0010] Carrying out gamma ray processing is mentioned to the polypropylene which has the physical properties of following (a) and (b) as one of the techniques which obtains the polypropylene resin which has a hyperoxidation radical of (A2) of this invention.

(a) a melt flow rate (MFR) -- 5g/10 minutes or less -- (b) isotactic pen DAT molar fraction (IP) and MFR have a relation of a following formula (formula 3)

$$IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$$
 this polypropylene -- gay polypropylene. Or propylene is made into a subject and the block copolymer of a random copolymer with the alpha olefin of a little (10 or less % of the weight of the whole) ethylene, butene-1, and pentene-1 grade or the above-mentioned propylene, and alpha olefins, such as ethylene and butene-1, is chosen. These polypropylene may be used by one kind, or two or more sorts may be mixed and it may be used.

[0011] MFRs of the polypropylene used for (A2) are 5g/10 minutes or less. If MFR exceeds 5g/10 minutes, the beta crystal molar fraction of not less than 10% will not be obtained. When the relation between IP and MFR does not satisfy the above-mentioned formula, a thing is not obtained for a beta crystal molar fraction not less than 10%. IP means the isotactic molar fraction in the pentad unit in the polypropylene molecule chain measured using the nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$ -NMR) by an isotope. The measuring method is A. Zambelli.; (Macromolecules, 6, 925 (1973), \*\*, 8 and 687, 1975), \*\*, and 13,267 (1980) have a detailed statement. As a method of obtaining polypropylene with which it is satisfied of the above-mentioned formula, For example, as a catalyst, it is a solid catalyst which uses a magnesium compound, a titanium compound, a halogen containing compound, and an electron donative compound as an essential ingredient further General formula  $\text{TiX}_a\text{-Y}_b$  (among a formula) Y the halogen atom of Cl, Br, and I X Diisobutyl phthalate, a electron donative compounds, such as maleic acid diisobutyl, 3 or the integer of 4, b -- three or less integer -- respectively -- expressing -- the high tacticity polypropylene etc. which polymerized using the polymerization catalyst acquired by the titanium compound shown washing with a halogen containing compound after processing, and hydrocarbon washing further are mentioned.

[0012] The polypropylene resins which are (A2) of this invention are what performed processing which makes the above-mentioned polypropylene generate a hyperoxidation radical, the thing which carried out ionizing radiation processing preferably, and a thing

produced by carrying out gamma irradiation processing still more preferably. It holds 1 minute or more under the thing which carried out gamma irradiation of the polymerization powder or the pellet of polypropylene under the atmosphere which contains 1% or more for the inside of the air, or active oxygen, or the atmosphere which contains active oxygen after gamma irradiation 1% or more. It is not less than 5% still more preferably not less than 3% preferably. When the above-mentioned conditions are not fulfilled, the polypropylene resin of (A2) does not hold a hyperoxidation radical, and polypropylene of not less than 10% of a beta crystal which is the feature of this invention is not obtained. An exposure dose is 5 - 100kGy, and 10 - 70kGy is especially preferably preferred for it eight to 80 kGy. Irradiation time is 15 minutes from 10 seconds, and exposure temperature is 80 °C or less. It is important for the polypropylene resin which is (A2) after gamma irradiation and before melting to have a hyperoxidation radical, and this is observed from ESR measurement. As shown in drawing 2, this hyperoxidation radical will be deactivated if heat treatment etc. are performed. It is important that mixing of without it performs these inactivation processings (A1) is performed. ESR is a device which detects the radical contained in a sample, and the principle is shown for example, in the electron spin resonance introduction (M. Bersohn, J.C. Baird work, Shizuo Fujiwara, a Noriko Watanabe translation, Tokyo Kagaku Dojin). the interpretation of the spectrum is shown, for example in electron spin resonance (Hiroaki Oya, Jun Yamauchi, and Kodansha -- scientific).

[0013]It is 0.5 to 6 % of the weight, and as for the presentation rate of the ingredient in the total quantity of the polypropylene resin constituent which comprises the ingredient (A1) and ingredient (A2) of this invention (A2), 1 to 5 % of the weight is preferred, and it is especially preferred. [ of 2.0 to 4.0 % of the weight ] (A2) At less than 0.5 % of the weight, the beta crystal molar fraction of the rate of an ingredient will not be not less than 10%. On the other hand, if 6 % of the weight is exceeded, high melt tension will be revealed and a moldability, especially ductility will get worse. As for the presentation rate of the ingredient in the total quantity of the polypropylene resin constituent of this invention (A1), 94 to 99.5 % of the weight is preferred. (A1) In the rate of an ingredient, a moldability, especially ductility get worse at less than 94 % of the weight. On the other hand, if it exceeds 99.5 % of the weight, a beta crystal molar fraction cannot be made into not less than 10%.

[0014]How to obtain the polypropylene resin constituent which consists of the above-mentioned (A1) ingredient and the above-mentioned (A2) ingredient of this invention is described. First, melting kneading of an ingredient (A1) and the ingredient (A2) is carried out. After specifically carrying out a dry blend using mixers, such as a Henschel mixer, a tumbler, and a ribbon mixer, melting mixing is performed using Banbury, a kneader, and an extrusion machine. An extrusion machine may use a monopodium and which a biaxial extrusion machine. Generally the temperature which carries out melting mixing is 170-300 °C, and it is preferred to carry out at 180-280 °C. In a -15-120 °C temperature requirement, it cools after melt kneading. Cooling temperature is so good that it is low, and is -15-40 °C more preferably -15-60 °C. In the one where cooling temperature is lower, the yield of a beta crystal becomes high. It is desirable to cool in the state with as much as possible little molecular orientation at this time. Press forming, extrusion molding, etc. are mentioned as a method of crystallizing in the state with little orientation. The one where an extrusion rate is slower is preferred so that the resin which carried out

melt kneading with the extrusion machine may be cooled and orientation may not start obtaining the target polypropylene resin constituent as much as possible. Although a suitable extrusion rate changes with kinds of extrusion machine, it is preferred to carry out with an extrusion rate where orientation does not start as much as possible.

[0015] As for the polypropylene resin constituent obtained by the described method, MFR shows 0.05-1000g/10 minutes. in addition -- even if the polypropylene resin constituent as used in the field of this invention says the material which consists of an ingredient (A1) and an ingredient (A2) and is a pellet type -- a sheet shaped etc. -- the -- others -- it may be a thing of what kind of gestalt. The polypropylene resin constituent of this invention can be added in the range which does not spoil the purpose of this invention for various conventional additive agents, for example, an antioxidant, weatherproof stabilizer, a spray for preventing static electricity, lubricant, an antifogger, electrical property stabilizer, a processing improving agent, paints, a softening agent, etc. by request. moreover -- in the case where the ingredient (A1) of low MFR is used -- polypropylene resin of low MFR -- a base -- carrying out (A2) -- when it adds in small quantities, MFR of a constituent hardly changes or it falls rather. Control of this molecular weight fall becomes still more remarkable by addition of magnesium oxide, a zinc oxide, etc. Since it excels in a moldability, thermal melting arrival nature, and appearance, the polypropylene resin constituent of this invention is used suitably for the extension fields, such as the injection-molding field and textiles.

[0016]

[Example]

(1) It computed by the method (Macromolecules, 6,925 (1973)) of A.Zambelli and others using the data called for by measurement  $^{13}\text{C}$ -NMR of the eye SOTAKU tick pentad molar fraction (IP).

(2) It measured by measurement JIS K-7210 of a melt flow rate (MFR), Table 1, and the conditions 14 (test temperature of 230 \*\*, test force 2.16kgf).

(3) Beta crystal molar fraction measurement (X-ray diffraction method)

It asked for the X-ray scattering profile of the sample by the measuring condition (50 kV and 150 mA) using the line of CuK obtained with the X-ray generator by a physical science electrical-and-electric-equipment company (RU-200) monochrome-ized with nickel filter as a X line source in the range of degree of scattering angle ( $2\theta$ ) = 10 - 30deg. Calculation of the beta crystal molar fraction was performed according to Macromol. Chem.75,134 (1964), after amending air dispersion to the obtained dispersion profile. That is, it is h, respectively about the height of the peak corresponding to (110) of alpha \*\* after deducting dispersion of an amorphism part according to the above-mentioned literature, (040), (130), and dispersion of the crystal part of (300) of a beta crystal.  $[\alpha] (110) h [\alpha] (040) h [\alpha] (130) h [\beta]$  It was referred to as (300) and the beta crystal molar fraction (k) was computed from the following formula.

$k = h[\beta] (300) / (h[\alpha] (110) + h[\alpha] (040) + h[\alpha] (130) + h[\beta] (300))$

Measurement was performed using the press molding article. It was thickness 0.5mmt, the press molding article was deaerated after remaining heat for 5 minutes at 230 \*\* using the exclusive metallic mold (10 cm x 10 cm), and after pressurizing by  $60\text{kg}/\text{cm}^2$  for 5 minutes, it was pressurized and produced by  $60\text{ kg}/\text{cm}^2$  during 10 minutes using the cooling press (30 \*\* and 100 \*\*), respectively.

[0017](4) ESR measurement measurement put in the resin made into the sample tubing



for X-Bond (product made from quartz) at granularity using Jeol JES-FE1XG by JEOL Co., Ltd., and measured it among a room temperature and the air by the magnetic field and magnetic-field-sweep width of 3360G and 100G. The frequency of an abnormal-conditions magnetic field, a size, and the response of other measuring conditions are 100 kHz, and 6.3 G or 0.01 second. The existence of the hyperoxidation radical was judged by it and the belonging existence of the peak, respectively.

(5) Elongational viscosity measurement elongational viscosity ( $\eta^*$ ) is obtained by measuring the stress of a sample and distortion in a molten state when a tensile strain is received with constant speed. The curve of  $\log \eta^*$  and  $\log t$  is a capillary tube rheometer by an Oriental energy machine company (capillary-tube diameter: 3 mm) about melting resin. Length: It was measured and obtained on 180 \*\*, and strain rate 0.1-/sec of conditions using the rotating-clamp type extension rheometer by an Oriental energy machine company using 15.03 mm and inflow angle degree:90 degree by making into a sample 230 \*\* and the strand produced by extruding on condition of for 30-mm/.

[0018](6) The 60-micrometer-thick film was created on condition of for 3.5-m/in die temperature [ of 230 \*\* ], and air gap 10cm, the chilled roll temperature of 30 \*\*, and chilled roll speed using the measurement Yoshii ironworker company make 40-mmphi T-die making machine of T type peel strength. The obtained film was cut in the shape of [ of 15 mm width ] TANZAKU, two sheets were piled up, and the temperature of 150 \*\* and pressure 2 kg/cm<sup>2</sup> performed heat sealing for 1 second by the heat sealer by a tester industrial company. T type peel strength was measured for the obtained sample by a part for speed-of-testing/of 300 mm after neglect to the with the relative humidity of 50%, and a temperature of 23 \*\* thermostatic chamber on the 2nd.

[0019](7) It carried out, using a press-forming article as a measuring sample of Hays (haze value). The press-forming articles were 0.5mmt, after pressurizing for 5 minutes by 60 kg/cm<sup>2</sup> after preheating and deaeration for 5 minutes at 230 \*\* using an exclusive metallic mold (10 cm x 10 cm), performed 30 \*\* cooling, and pressurized and created it by 60 kg/cm<sup>2</sup> during 5 minutes. The haze value was calculated by the hazemeter by a SUGA tester company based on JIS K-7105.

(8) An evaluation torpedo type spinning device of spinning nature (the length of a nozzle: 10 mm) The path of a hole: Using the number:68 piece of 0.6mmphi and a hole, molding temperature was controlled in 280 to 300 \*\* by MFR, 300 rpm was performed for screw motor rotation frequency, and spinning was performed for discharge quantity as conditions for 9.6g/10 minutes. Propriety of the spinning at the time of draft ratio (the speed in a nozzle exit and  $v_1$  roll round, and  $v_1/v_0$ ;, however  $v_0$  are the speed at the time) being 1000 was considered as evaluation of spinning nature.

[0020](Production of a polymer)

The bottom of the preparation (process 1) nitrogen atmosphere of a solid catalyst component, the anhydrous salt-ized magnesium 47.6g (500mmol), After performing a pyrogenetic reaction at 130 \*\* for 2 hours and using 259 ml of Deccan, and 234 ml (1.5 mol) of 2-ethylhexyl alcohol as a homogeneous solution, 11.1 g (75mmol) of phthalic anhydride was added in this solution, stirring mixing was performed at 130 \*\* for further 1 hour, and phthalic anhydride was dissolved in this homogeneous solution. After cooling the obtained homogeneous solution to a room temperature, the whole-quantity drop was formed over 1 hour in -2.0 l. (18 mol) of titanium tetrachloride held at 20 \*\*.

Temperature up of the temperature of a mixed solution was carried out to 110 \*\* over 4

hours after the end of drop-ized, 26.8 ml (125mmol) of diisobutyl phthalate was added in the place which reached 110 \*\*, and the stirring reaction was carried out at 110 \*\* for 2 hours. A solid ingredient is extracted by filtration after ending reaction at the time of heat. Then, after making 2.0 l. (18 mol) of titanium tetrachloride suspended to this reactant, 2 time processings were carried out at 110 \*\*.

After the end of processing, again, the solid ingredient was extracted by filtration at the time of heat, and 2.0 l. of hexane of the room temperature washed by 3 times 7 times in 2.0 l. of 110 \*\* Deccan.

[0021](Process 2) 27.8 g (100mmol) of diisobutyl phthalate was dropped at the solution of 1.0 l. of hexane containing the titanium tetrachloride 19g (100mmol) for about 30 minutes, maintaining 0 \*\*. Temperature up was carried out to 40 \*\*, and it was made to react for 30 minutes after the end of dropping. The solid ingredient was extracted after ending reaction, it washed 5 times by 500 ml of hexane, and the object was obtained.

(Process 3) 600 ml of toluene was made suspended and 40 g of solid catalysts acquired above were made to react to  $\text{TiCl}_4[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  10.3g (22mmol) at 25 \*\* for 1 hour. after ending reaction and 200 ml (1.8 mol) of titanium tetrachloride -- in addition, it was made to react at 110 \*\* for 2 hours A solid ingredient is extracted by filtration after ending reaction at the time of heat.

Then, after making 600 ml of toluene, and 200 ml (1.8 mol) of titanium tetrachloride suspended to this reactant, it was made to react at 110 \*\* for 2 hours.

After ending reaction, the solid ingredient was again extracted by filtration at the time of heat, and 1.0 l. of hexane of the room temperature washed 7 times with 1.0 l. of 110 \*\* toluene at 3 times.

[0022]In autoclave with a content volume of 3 l. under the preparation nitrogen atmosphere of a precuring catalyst component, 500 ml of n-heptane, 6.0 g (0.053 mol) of triethylaluminum, 3.1 g (0.017 mol) of t-butyltrimethoxysilane, and 100 g of solid catalyst components obtained by the above were supplied, and it stirred for 5 minutes in a 0-5 \*\* temperature requirement. Next, propylene was supplied into autoclave so that 10 g perg of solid ingredient of propylene might polymerize, and it \*\*\*\*\* (ed) in a 0-5 \*\* temperature requirement for 1 hour. Obtained \*\*\*\*\* performed washing 3 times by 500 ml of n-heptane, and used it for the following polymerizations.

[0023]It polymerized as follows under the polymerization (A-1 :P P-1.) nitrogen atmosphere of propylene using one autoclave with an agitator with a content volume of 60 l. 2.0 g of precuring catalyst components, 11.4 g (100mmol) of triethylaluminum which were prepared by the above-mentioned method, 5.9 g (33mmol) of t-butyltrimethoxysilane was put in, hydrogen was supplied so that MFR of 18 kg of propylene and polymer might become subsequently to [ in 0.5g/10 minutes ], and the polymerization was performed for 30 minutes at 70 \*\*. The unconverted gas was purged and target polypropylene was obtained. The eye SOTAKU tick pentad molar fraction of PP was 0.994. MFRs of obtained PP were 0.5g/10 minutes.

(A-1: Using the AA form titanium trichloride 6g by PP-2 Tosoh Akzo, and 23.5 g of diethylaluminum chloride as a catalyst component, hydrogen was supplied so that MFR of 18 kg of propylene and polymer might become in 0.5g/10 minutes, and the polymerization was performed for 30 minutes at 85 \*\*. The unconverted gas was purged and target polypropylene was obtained. The eye SOTAKU tick pentad molar fraction of PP was 0.941. MFRs of obtained PP were 0.5g/10 minutes.

[0024](A-1: It polymerized as follows under PP-3 nitrogen atmosphere using one autoclave with an agitator with a content volume of 60 l. 2.0 g of precuring catalyst components, 11.4 g (100mmol) of triethylaluminum which were prepared by the above-mentioned method, 5.9 g (33mmol) of t-butyltrimethoxysilane was put in, hydrogen was supplied so that MFR of 18 kg of propylene and polymer might become subsequently to [ in 30g/10 minutes ], and the polymerization was performed for 30 minutes at 70 \*\*. The unconverted gas was purged and target polypropylene was obtained. The eye SOTAKU tick pentad molar fraction of obtained PP was 0.994. MFRs of obtained PP were 32.8g/10 minutes.

(A-1: It polymerized as follows under PP-4 nitrogen atmosphere using one autoclave with an agitator with a content volume of 60 l. 2.0 g of precuring catalyst components, 11.4 g (100mmol) of triethylaluminum which were prepared by the above-mentioned method, Ethylene and hydrogen were supplied and the polymerization was performed for 30 minutes at 70 \*\* so that 5.9 g (33mmol) of t-butyl TORIMECHIKI gardenia fruit runs were put in, the ethylene content of 18 kg of propylene and polymer would be 1.5% of the weight and MFR might become subsequently to [ in 1g/10 minutes ]. The unconverted gas was purged and the target propylene-ethylenic copolymer was obtained. The ethylene content of MFR of the obtained random copolymer was 1.2 % of the weight for 0.8g/10 minutes.

[0025](A-1: PP-5 -- as a propylene-ethylene block copolymer, after performing the same catalyst preparation and precuring as the above-mentioned PP-1, the thing which obtained by performing this following polymerization was used again.

The 1st step polymerization : 2.0 g of precuring solid catalysts prepared by said method under the polymerization nitrogen atmosphere of gay polypropylene by the autoclave with a stirrer whose content volume is 60 l., 11.4 g of triethylaluminum and 6.84 g of dicyclopenthyll dimetoxysilane were supplied, and subsequently, propylene and hydrogen were inserted in, it warmed at 70 \*\*, and the polymerization was performed for 1 hour. Unreacted propylene was removed after 1-hour progress, and the reaction was ended. The resultant was sampled after ending reaction.

The 2nd step polymerization: While preparing the polymerization of a propylene-ethylenic copolymer, next the mixture ratio of ethylene/propylene, hydrogen was supplied, and it polymerized for 40 minutes at the temperature of 70 \*\*. The after-reaction unconverted gas was removed and MFR obtained the block copolymer 13.9 % of the weight and whose rubber composition content 0.75g/10 minutes, and an ethylene content are 19.7 % of the weight and whose propylene content of a rubber composition is 34.7 % of the weight.

[0026](Production of gamma irradiation polypropylene resin)

(A2:gammaPP-1) above PP-1 (MFR=0.5g/-- for 10 minutes.) the (formula 3) in the IP=0.994:text -- being satisfied -- the gamma irradiation device (automatic exposure stand) of Coger Isotope was used, and 50kGy (it measures by minimum dose 47.5kGy, highest dose 52.6kGy, and perspex \*\*\*\*) exposure was carried out under the atmosphere whose active oxygen concentration is 5.6%. MFRs after an exposure were 5.6g/10 minutes. It checked by ESR measurement that a hyperoxidation radical existed.

(A2:gammaPP-2) above PP-1 (MFR=0.5g/-- for 10 minutes.) the (formula 3) in the IP=0.994:text -- being satisfied -- the gamma irradiation device (automatic exposure stand) of Coger Isotope was used, and 50kGy (it measures by minimum dose 47.5kGy,

highest dose 52.6kGy, and perspex \*\*\*\*) exposure was carried out under the atmosphere whose active oxygen concentration is 5.6%. Then, it heat-treated in 170 \*\* air. MFRs were 100g/10 minutes. It checked by ESR measurement that a hyperoxidation radical did not exist.

(A2:gammaPP-3) above PP-2 (MFR=0.5g/-- for 10 minutes.) the (formula 3) in the IP=0.941;text -- not being satisfied -- the gamma irradiation device (automatic exposure stand) of Coger Isotope was used, and 50kGy (it measures by minimum dose 47.5kGy, highest dose 52.6kGy, and perspex \*\*\*\*) exposure was carried out under the nitrogen atmosphere of 4.8% of active oxygen concentration. MFRs after an exposure were 58.2g/10 minutes. It checked by ESR that a hyperoxidation radical existed.

[0027](Production of a polypropylene resin constituent)

Polypropylene resin (PP-1 - PP-5) of the ingredient shown in the one to Examples 1-5 and comparative example 4 table 1 (A1), Polypropylene resin (gammaPP-1 - gammaPP-3) and G t-butyl-p-cresol in which the ingredient shown in Table 2 (A2) carried out gamma irradiation 0.05 weight sections, 0.1 % of the weight and 0.1 weight sections of calcium stearate are blended for pentaerythrityl tetrakis [3-(3,5-di-t-butyl-4-butyl hydroxyphenyl) propionate, It mixed using the super mixer by the Kawada factory company (SMV20 type), and pelletized at the temperature of 230 \*\* using the twin screw extruder by the Nakatani machinery company (AS30 type). The screw speed of the extrusion machine was 100 rpm.

[Table 1]

		PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5
イソ含量	wt %	0	0	0	1.2	13.9
MFL	g/10分	0.5	0.5	32.8	0.8	0.75
IP		0.994	0.941	0.994	0.994	0.991

[Table 2]

		γPP-1	γPP-2	γPP-3
MFR		0.5	0.5	0.5
IP		0.994	0.994	0.941
(式3)の適否		○	○	×
照射線量		50	50	50
照射雰囲気	活性酸素濃度(O <sub>2</sub> )	5.6 %	5.6 %	4.8 %
照射後の熱処理		—	有り(170度)	—
照射後MFR		5.6	100	58.2
過酸化ラジカル	有 無	有り	無し	有り

The various physical properties of each obtained polypropylene resin composition were measured. A result is shown in Table 3.

[Table 3]

	有り		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a)	PP-1	wt %	99	97				97		100	90
	PP-2	wt %							97		
	PP-3	wt %					97				
	PP-4	wt %			95						
	PP-5	wt %				97					
(b)	$\gamma$ PP-1	wt %	1	3	5	3	3				10
	$\gamma$ PP-2	wt %						3			
	$\gamma$ PP-3	wt %							3		
組成物	$\beta$ 晶分率	%	26	42	26	42	15	0	2	0	47
	$\beta$ (30)	%	26	42	26	42	15	0	2	0	47
	$\beta$ (100)	%	20	35	20	36	11	0	2	20	39
	$\beta$ (30) > $\beta$ (100)	適否	○	○	○	○	○	×	×	×	○
	式2の適否	適否	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	MFR	g/10分	1.4	1.7	2.3	2.1	31.5	3.5	2.2	0.6	2.8
	T型剝離強度	kgf/15mm	1.6	1.8	2.4	3.4	1.5	0.31	0.53	0.29	2.1
	ヘーズ	%	79.5	88.2	77.6	92.6	69.6	25.8	47.3	30.2	88.6
	紡糸性	可否	○	○	○	○	○	○	○	○	×

Aging of the elongational viscosity  $\eta$  is shown in drawing 1 about the polypropylene resin composition of Example 2 and the comparative example 4. As shown in drawing 1, in the case of the polypropylene resin composition of Example 2, curvilinear [ of  $\log \eta^*$  ] \*\*, If the tangent  $f$  of  $\log t=0$  of the  $\log \eta^*$  ( $\log t$ ) is compared, maximum  $\log \eta^*_{\max}$  of the curve of  $\log \eta^*$  is smaller than the value ( $f(\log t_{\max})$ ) of the tangent  $f(\log t)$  at that time ( $\log t_{\max}$ ). If it receives and the case of the comparative example 4 compares curvilinear [ of  $\log \eta^*$  ] \*\* with tangent  $f(\log t)$  of  $\log t=0$  of the  $\log \eta^*$ , Maximum  $\log \eta^*_{\max}$  of the curve of  $\log \eta^*$  is larger than the value ( $f(\log t'_{\max})$ ) of tangent  $f(\log t)$  at that time ( $\log t'_{\max}$ ). Since melt tension especially becomes it high that it is a polypropylene resin constituent of such a comparative example 4 and ductility gets worse, spinning nature falls.

[0028]

[Effect of the Invention] Since it excels in a moldability, thermal melting arrival nature, and appearance, the resin composition of this invention is used suitably for the extension fields, such as the injection-molding field and textiles. Since appearance is opaque, it is preferred also as a use of the container in the container for a shampoo, etc. not appearing.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

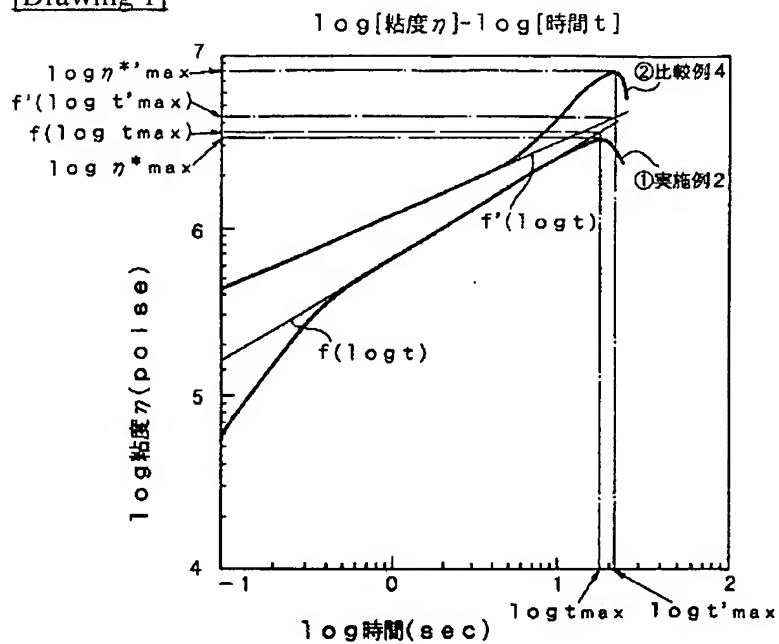
[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph which shows the relation of  $\log \eta^*$  to  $\log t$ .

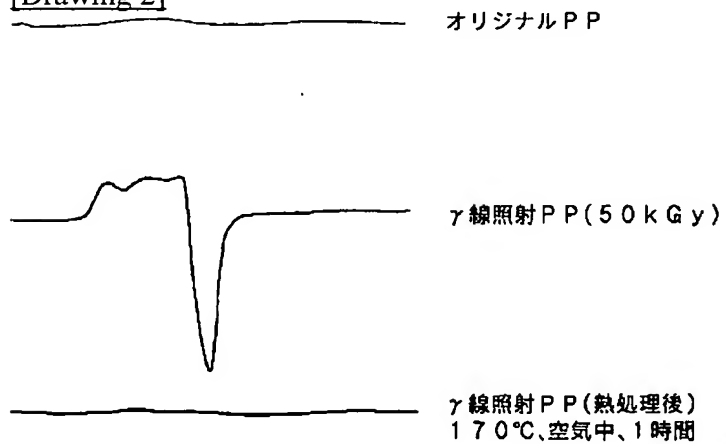
[Drawing 2] It is an ESR spectrum of polypropylene.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-291114

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 10/06	M J F		C 0 8 F 10/06	M J F
C 0 8 J 3/28	C E S		C 0 8 J 3/28	C E S
C 0 8 L 23/10	L C G		C 0 8 L 23/10	L C G

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁)

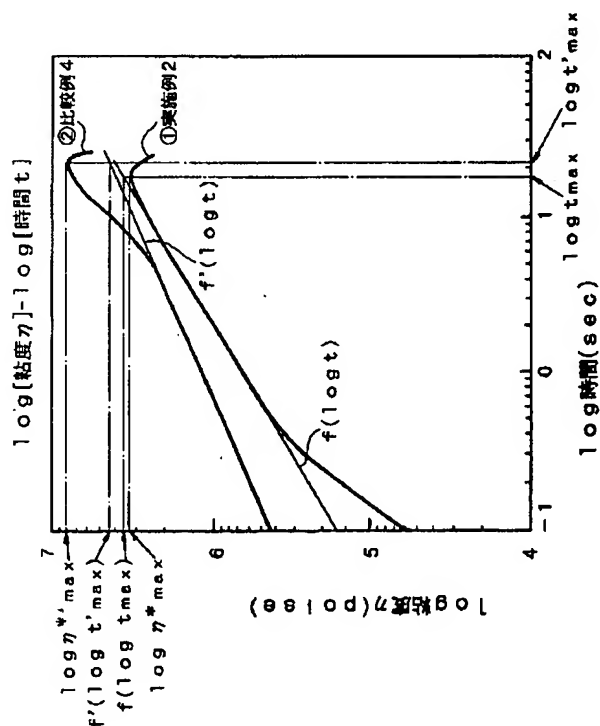
(21)出願番号	特願平8-105847	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成8年(1996)4月25日	(72)発明者	岩下 敏行 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(72)発明者	村山 更進 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分工場内
		(72)発明者	藤石 博士 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分工場内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 成形性、熱融着性、外観に優れたポリプロピレン系樹脂組成物。

【解決手段】 30℃で等温結晶化したプレス成形品を用いて測定した時のβ晶分率が10%以上であり、かつ、30℃及び100℃でそれぞれ等温結晶化した際のβ晶分率をβ(30)及びβ(100)とした場合、次式を満たし、β(30)>β(100)かつ、0.1/secの歪速度での伸長粘度測定から得られたlogη\*とlogtとの関係を表す曲線においてlogη\*の最大値logη\*maxと上記曲線のlogt=0での接線をf(logt)と表した場合のf(logtmax)が、次式を満たし、logη\*max<f(logtmax)〔ここで、η\*は伸長粘度の絶対値(poise)、tは伸長開始からの時間(sec)、tmaxはlogη\*が最大値logη\*maxを示す時間(sec)を示す。〕かつ、メルトフローレートが0.05から1000g/10分である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 30℃で等温結晶化したプレス成形品を用いて測定した時の $\beta$ 晶分率が10%以上であり、かつ、30℃及び100℃でそれぞれ等温結晶化した際の $\beta$ 晶分率を $\beta(30)$ 及び $\beta(100)$ とした場合、

(式1) を満たし、

$$(式1) \quad \beta(30) > \beta(100)$$

かつ、0.1/secの歪速度での伸長粘度測定から得られた $\log \eta^*$ と $\log t$ との関係を表す曲線において $\log \eta^*$ の最大値 $\log \eta^*_{max}$ と上記曲線の $\log t = 0$ での接線を $f(\log t)$ と表した場合の $f(\log t_{max})$ が、(式2)を満たし、

$$(式2) \quad \log \eta^*_{max} < f(\log t_{max})$$

【ここで、 $\eta^*$ は伸長粘度の絶対値(poise)、 $t$ は伸長開始からの時間(sec)、 $t_{max}$ は $\log \eta^*$ が最大値 $\log \eta^*$

$$(式3) \quad IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$$

【請求項3】 過酸化ラジカルを発生させる処理が、電離放射線照射処理であることを特徴とする請求項2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 電離放射線が $\gamma$ 線であることを特徴とする請求項3に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形性、熱融着性、外観に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン(PP)はその耐熱性、剛性の故に家電、自動車内装材、容器等種々の分野で用いられている。しかし、成形性の点においては融点が高く、熔融成型時のエネルギーが大きいという問題点がある。このポリプロピレンの結晶部は $\alpha$ 晶、 $\beta$ 晶、 $\gamma$ 晶、スメティック晶等の多くの結晶形態を有している。 $\alpha$ 晶は高融点で最も安定な結晶系であり、 $\alpha$ 晶分率が大きいほど、樹脂の剛性、耐熱性が優れる。一方、 $\beta$ 晶分率が高いポリプロピレンは熔融成型時のエネルギーが小さく成形性に優れるほか、低融解成分を含むので、熱融着性に優れる。また、 $\beta$ 晶と $\alpha$ 晶の球晶では、屈折率が異なるので、両者を含む系では、光がより多く散乱される結果、ポリプロピレンがポリエチレンのように不透明になる事が知られている。さらに $\beta$ 晶は $\alpha$ 晶に対してエネルギー的に不安定なので、 $\beta$ 晶を含むPPは加工性にも優れると思われる。これらの結晶構造は、ポリプロピレンの分子構造、結晶核剤の存在、結晶化条件によって変化する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 $\beta$ 晶を多量に生成させる手法として $\beta$ 晶の核剤を用いる手法が提案されている(特開平6-1892号公報、特開平6-107875号公報)。しかしながら、これらに用いられている $\beta$ 晶

\*maxを示す時間(sec)を示す。]かつ、メルトフローレートが0.05から1000g/10分であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (A1)メルトフローレートが0.05～1000g/10分であるポリプロピレン系樹脂94～99.5重量%と、

(A2)下記(a)及び(b)の物性を有するポリプロピレン系樹脂に過酸化ラジカルを発生させる処理をした樹脂0.5～6重量%とが、過酸化ラジカルを熔融前に失活させない状態で熔融混練されたものであることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(a)メルトフローレートが5g/10分以下。

(b)アイソタクチックペンタッド分率(IP)とメルトフローレート(MFR)が式3を満たすこと。

核剤の存在は樹脂を着色するという問題点がある。また、Z. Phys. B-Condensed Matter 65, 347(1987)には予め相当量の $\beta$ 晶を含有するフィルムに直接電子線を照射することによる $\beta$ 晶分率の増加が報告されているが、熔融混練からの結晶化の際の高次構造形成やポリプロピレンの分子構造との関連についてはなんら記載されていない。また、ドイツの文献Kunststoffe, 73, 258 (1983)には、 $\gamma$ 線照射したポリプロピレンが核剤として作用することを報告しているが、 $\beta$ 晶が増加するとの記載は見あたらない。一方、高い熔融張力を有するポリプロピレンを得る方法として、ポリプロピレンに $\gamma$ 線あるいは電子線等の放射線を真空中、窒素雰囲気下で照射し熱処理した、ポリプロピレンおよび該ポリプロピレンと非照射のポリプロピレンとの組成物について特開昭62-121704号公報及び特開平2-69533号公報で開示されているが、被照射ポリプロピレンの立体規則性に関して何の規定もなく、また得られたポリプロピレンの結晶構造に関して何の記載もない。また米国特許5,266,607号公報および、5,439,949号公報にはポリプロピレン系樹脂と $\gamma$ 線照射したゲル化したポリプロピレン系樹脂からなる組成物を開示しているが、結晶構造に関する記載はなく、照射線量が強いと、ゲルが発生し、外観に影響を及ぼす。また、特開昭57-180609号公報には、プロピレンポリマーに対して電離放射線照射したプロピレンポリマーを一部添加することにより分子量を低下させる方法が開示されているが、被照射ポリプロピレンの立体規則性に関して何の規定もなく、また、得られたポリプロピレンの結晶構造に関して何の記載もない。本発明は上記問題を解決し、成形性、熱融着性、外観に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、30℃で等温結晶化したプレス成形品



を用いて測定した時の $\beta$ 晶分率が10%以上であり、かつ、30℃及び100℃でそれぞれ等温結晶化した際の $\beta$ 晶分率を $\beta(30)$ 及び $\beta(100)$ とした場合、(式1)を満たし、

$$(式1) \quad \beta(30) > \beta(100)$$

かつ、0.1/secの歪速度での伸長粘度測定から得られた $\log \eta^*$ と $\log t$ との関係を表す曲線において $\log \eta^*$ の最大値 $\log \eta^*_{max}$ と上記曲線の $\log t = 0$ での接線を $f(\log t)$ と表した場合の $f(\log t_{max})$ が、(式2)を満たし、

$$(式2) \quad \log \eta^*_{max} < f(\log t_{max})$$

【ここで、 $\eta^*$ は伸長粘度の絶対値 (poise)、 $t$ は伸長開始からの時間 (sec)、 $t_{max}$ は $\log \eta^*$ が最大値 $\log \eta^*$

$$(式3) \quad IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$$

【0005】また、過酸化ラジカルを発生させる処理が、電離放射線照射処理であることが望ましい。さらに、その電離放射線は $\gamma$ 線であることが望ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は10%以上の $\beta$ 晶分率を有するものである。 $\beta$ 晶を10%以上有することにより、熔融成形時のエネルギーが小さく成形性に優れるほか、熱融着性向上の効果が現れる。好ましくは20%以上である。ここで $\beta$ 晶分率とはポリプロピレン系樹脂組成物の結晶部全体に占める $\beta$ 晶の比率をいう。 $\beta$ 晶分率は30℃で等温結晶化したプレス成形品を用いて測定した。プレス成型品は厚み0.5mmで10cm×10cmの専用金型を用いて230℃で5分間加熱後、脱気し、60kg/cm<sup>2</sup>で5分間加圧した後、30℃の冷却プレスを用いて10分間60kg/cm<sup>2</sup>で加圧して作製する。 $\beta$ 晶分率を求めるにはまず、線源として理化電気社製X線発生装置(RU-200)のNiフィルターで単色したCuK線を用い、50kV、150mAの条件で、散乱角度(2 $\theta$ )が10~30°の範囲でX線散乱プロファイルを測定した。 $\beta$ 晶分率の算出は、得られた散乱プロファイルに空気散乱の補正を行った後、A. Turner Jones et al; Macromol. Chem. 75, 134(1964)に記載された方法に従って行った。

【0007】また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は30℃と100℃でそれぞれ等温結晶化(プレス成形)した際の $\beta$ 晶含有率を $\beta(30)$ および $\beta(100)$ とすると、(式1)を満たす。

$$(式1) \quad \beta(30) > \beta(100)$$

これは、通常のポリプロピレン及び $\beta$ 晶核剤を含むポリプロピレン系樹脂組成物と異なり、より低温で成形を行う方がより多くの $\beta$ 晶を生成することを示している。ポリマー素材をより工業的に生産するに際し、多くの場合、押出機で熔融混練し、急冷した後、ベレタイズする

$$(式3) \quad IP > 0.0428 \times \log(MFR) + 0.97$$

過酸化ラジカルを発生させる手法は特に限定しないが、

\*maxを示す時間(sec)を示す。] かつ、メルトフローレートが0.05から1000g/10分であることを特徴とするものである。この際、(A1)メルトフローレートが0.05~1000g/10分であるポリプロピレン系樹脂94~99.5重量%と、

(A2)下記(a)及び(b)の物性を有するポリプロピレン系樹脂に過酸化ラジカルを発生させる処理をした樹脂0.5~6重量%とが、過酸化ラジカルを熔融前に失活させない状態で熔融混練されたものであることが望ましい。

(a)メルトフローレートが5g/10分以下。

(b)アイソタクチックペンタッド分率(IP)とメルトフローレート(MFR)が式3を満たすこと。

という手法が一般的であり、上記の特徴は工業的生産にとって非常に有利である。また、発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、伸長粘度測定(0.1/secの歪速度)から得られた $\log \eta^*$ と $\log t$ の曲線において $\log \eta^*$ の最大値 $\log \eta^*_{max}$ と上記曲線の $\log t = 0$ での接線を $f(\log t)$ ( $f$ は $\log t$ の一次関数)と表した場合の $f(\log t_{max})$ (但し、 $t_{max}$ は $\log \eta^*$ が最大値 $\log \eta^*_{max}$ を示す時間)が、下記(式2)を示す。

$$(式2) \quad \log \eta^*_{max} < f(\log t_{max})$$

ここで、 $\eta^*$ は伸長粘度の絶対値、 $t$ は伸長開始からの時間を示す。また、上記曲線は、測定上のノイズ等を除いた後のスムーズかつ連続的な曲線をいう。図1を参照して説明するならば、図中の①の曲線を意味する。すなわち、 $\log t$ に対する $\log \eta$ のグラフにおいて、 $\log \eta^*$ の曲線①と、その $\log \eta^*$ の $\log t = 0$ での接線 $f(\log t)$ とを共に線引きする。そして、 $\log \eta^*$ の曲線①の最大値 $\log \eta^*_{max}$ と、そのとき( $\log t_{max}$ )の接線 $f(\log t)$ の値( $f(t_{max})$ )を比較し、 $\log \eta^*_{max}$ が $f(\log t_{max})$ よりも小さくなっていれば良い。(式2)を満たさないと、熔融張力が高くなり過ぎて成形性、特に延伸性が悪化する。

【0008】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は以下のように製造されたものが好ましい。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は(A1)メルトフローレートが0.05~1000g/10分であるポリプロピレン系樹脂94~99.5重量%および

(A2)下記(a)および(b)の物性を有するポリプロピレン系樹脂に過酸化ラジカルを発生させる処理をした樹脂0.5~6重量%を過酸化ラジカルを熔融前に失活させない状態で熔融混練することにより得られる。

(a)メルトフローレート(MFR)5g/10分以下

(b)アイソタクチックペンタッド分率(IP)とMFRが(式3)の関係にあること

電離放射線、特に $\gamma$ 線照射によるものが好ましい。 $\gamma$ 線

であるとポリプロピレンの結晶の内部によく浸透し、安定な結晶中の過酸化ラジカルを多く発生させるからである。

【0009】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明に用いられる(A1)のポリプロピレン系樹脂としてホモポリプロピレン、またはプロピレンを主体とし、少量(全体の10重量%以下)のエチレン、ブテン-1、ペンテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、あるいはプロピレンとエチレン、ブテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体を選ばれる。ブロック共重合体においては、該共重合体中に占めるプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴム成分の割合は5~80重量%であり、該ゴム成分中のプロピレン含量は30~70重量%のものが用いられる。これらは1種類で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。また、(A1)のポリプロピレン系樹脂はMFRが

$$(式3) \quad IP > 0.0428 \times 10 \log(MFR) + 0.97$$

該ポリプロピレンはホモポリプロピレン、またはプロピレンを主体とし、少量(全体の10重量%以下)のエチレン、ブテン-1、ペンテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、あるいは前述のプロピレンとエチレン、ブテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体を選ばれる。これらのポリプロピレンは1種類で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0011】(A2)に用いられるポリプロピレンはMFRが5g/10分以下である。MFRが5g/10分を越えると10%以上の $\beta$ 晶分率が得られない。また、IPとMFRとの関係が上記式を満足しない場合には $\beta$ 晶分率が10%以上ものが得られない。なお、IPとは同位体元素による核磁気共鳴( $^{13}\text{C}$ -NMR)を利用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率をいい、その測定法は、A. Zambelli; Macromolecules, 6, 925(1973), 同, 8, 687, (1975), 同, 13, 267 (1980)に詳細な記載がある。上記式を満足するポリプロピレンを得る方法としては、例えば触媒として、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒を更に一般式 $\text{TiXa} \cdot \text{Yb}$ (式中、XはC1、Br、Iのハロゲン原子を、Yはフタル酸ジイソブチル、マレイン酸ジイソブチル等の電子供与性化合物を、aは3もしくは4の整数、bは3以下の整数をそれぞれ表す)で示されるチタン化合物で処理後、ハロゲン含有化合物で洗浄し、さらに炭化水素で洗浄して得られる重合触媒を用いて重合した高立体規則性ポリプロピレンなどが挙げられる。

【0012】本発明の(A2)であるポリプロピレン系樹脂は上記ポリプロピレンに過酸化ラジカルを発生させる処理を施したものの、好ましくは電離放射線処理をしたものの、さらに好ましくは $\gamma$ 線照射処理して得られるものである。ポリプロピレンの重合パウダーまたはペレット

0.05~1000g/10分であり、好ましくは、0.1~500g/10分である。MFRが0.05g/10分以下では成形性が悪く、一方、1000g/10分を越えると10%以上の $\beta$ 晶分率が得られない。(A1)のポリプロピレン系樹脂のプロピレン連鎖の立体規則性は特に限定しないが、高立体規則性であるほど好ましい。

【0010】本発明の(A2)の過酸化ラジカルを有するポリプロピレン系樹脂を得る手法のひとつとして下記(a)及び(b)の物性を有するポリプロピレンに $\gamma$ 線処理することが挙げられる。

(a) メルトフローレート(MFR) 5g/10分以下

(b) アイソタクチックペンダット分率(IP)とMFRが次式の関係にあること

を空气中または活性酸素を1%以上を含む雰囲気下で $\gamma$ 線照射したもの、あるいは、 $\gamma$ 線照射後活性酸素を1%以上含む雰囲気下で1分以上保持したものである。好ましくは3%以上さらに好ましくは5%以上である。上記の条件が満たされない場合、(A2)のポリプロピレン系樹脂が過酸化ラジカルを保有せず、本発明の特徴である、 $\beta$ 晶10%以上のポリプロピレンが得られない。照射線量は5~100kGyであり、好ましくは8~80kGy、とりわけ10~70kGyが好適である。照射時間は10秒から15分であり、照射温度は80℃以下である。(A2)であるポリプロピレン系樹脂は $\gamma$ 線照射後、熔融前に過酸化ラジカルを有していることが重要であり、このことはESR測定から観測される。図2に示すように、この過酸化ラジカルは熱処理等を行うと失活してしまう。これらの失活処理は行うことなく(A1)との混合が行われることが重要である。ESRは試料中に含まれるラジカルを検出する装置であり、その原理は例えば、電子スピン共鳴序説(M. Bersohn, J.C. Baird著、藤原鎮男、渡辺徳子訳、東京化学同人)に示されている。また、スペクトルの解釈については、例えば電子スピン共鳴(大矢博昭、山内淳、講談社サイエンティフィック)に示されている。

【0013】本発明の(A1)成分と(A2)成分から構成されるポリプロピレン系樹脂組成物の合計量における(A2)成分の組成割合は、0.5~6重量%であり、1~5重量%が好ましく、とりわけ2.0~4.0重量%が好ましい。(A2)成分の割合が0.5重量%未満では $\beta$ 晶分率が10%以上とならない。一方6重量%を越えると高溶融張力が発現し、成形性、特に延伸性が悪化する。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の合計量における(A1)成分の組成割合は94~99.5重量%が好ましい。(A1)成分の割合が94重量%未満では成形性、特に延伸性が悪化する。一方、99.5重

量%を超えると $\beta$ 晶分率を10%以上とすることができない。

【0014】本発明の、上記(A1)成分と上記(A2)成分からなるポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法について述べる。まず、(A1)成分と(A2)成分を熔融混練りする。具体的には例えばヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンミキサーなどの混合機を用いてドライブレンドした後、バンバリー、ニーダー、押出機を用いて熔融混合を行う。押出機は単軸、2軸いずれの押出機を用いてもよい。熔融混合する温度は一般に170~300℃であり、180~280℃で行うのが好ましい。熔融混練後、-15~120℃の温度範囲において冷却を行う。冷却温度は低いほどよく、好ましくは-15~60℃、より好ましくは-15~40℃である。冷却温度が低い方が $\beta$ 晶の生成率が高くなる。また、このときできるだけ分子配向の少ない状態で冷却を行うことが望ましい。配向の少ない状態で結晶化を行う方法としてプレス成形、押出成形等が挙げられる。押出機で熔融混練した樹脂を冷却して、目的のポリプロピレン系樹脂組成物を得るには出来るだけ配向がかからないように押出速度が遅い方が好ましい。押出機の種類によって好適な押出速度は異なるが、出来るだけ配向がかからないような押出速度で行うことが好ましい。

【0015】上記方法により得られたポリプロピレン系樹脂組成物は、MFRが0.05~1000g/10分を示す。なお、本発明でいうポリプロピレン系樹脂組成物は(A1)成分と(A2)成分からなる材料をいい、ペレット状であっても、シート状など他のどのような形態のものであってもよい。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は所望により慣用の各種添加剤、例えば酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、電気特性安定剤、加工改良剤、顔料、柔軟剤などを本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。また、低MFRの(A1)成分を用いた場合においても、低MFRのポリプロピレン樹脂をベースとする(A2)を少量添加した場合は組成物のMFRがほとんど変わらないか、むしろ低下する。この分子量低下の抑制は、酸化マグネシウムや酸化亜鉛等の添加によりさらに顕著になる。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、成形性、熱融着性、外観に優れることから、射出成形分野、繊維等の延伸分野に好適に用いられる。

【0016】

【実施例】

(1) アイソタクティックペンタッド分率(IP)の測定

$^{13}\text{C}$ -NMRにより求められたデータを用い、A. Zambelliらの方法(Macromolecules, 6, 925(1973))によって算出した。

(2) メルトフローレート(MFR)の測定

JIS K-7210、表1、条件14(試験温度23

0℃、試験荷重2.16kgf)により測定した。

(3)  $\beta$ 晶分率測定(X線回析法)

X線源としてNiフィルターで単色化した理学電気社製のX線発生装置(RU-200)で得たCu K $\alpha$ の線を用い、50KV、150mAの測定条件で、散乱角度( $2\theta$ )=10~30degの範囲で試料のX線散乱プロファイルを求めた。 $\beta$ 晶分率の算出は、得られた散乱プロファイルに空気散乱の補正を行なった後、Macromol. Chem. 75, 134(1964)に従って行なった。すなわち、上記文献に従って非晶部の散乱を差し引いた後の、 $\alpha$ 晶の(110)、(040)、(130)、 $\beta$ 晶の(300)の結晶部の散乱に対応するピークの高さをそれぞれ $h[\alpha](110)$ 、 $h[\alpha](040)$ 、 $h[\alpha](130)$ 、 $h[\beta](300)$ とし、 $\beta$ 晶分率(k)を下記の式より算出した。

$$k = h[\beta](300) / (h[\alpha](110) + h[\alpha](040) + h[\alpha](130) + h[\beta](300))$$

測定はプレス成型品を用いて行った。プレス成型品は厚み0.5mmで、10cm×10cmの専用金型を用い230℃で5分間余熱後、脱気し、60kg/cm $^2$ で5分加圧した後、30℃及び100℃の冷却プレスを用いてそれぞれ10分間60kg/cm $^2$ で加圧して作製した。

【0017】(4) ESR測定

測定は、日本電子社製のJesol JES-FE1XGを用い、X-Bond用サンプル管(石英製)に顆粒状にした樹脂をいれて室温、空气中、3360G及び1000Gの磁場と磁場掃引幅で測定した。他の測定条件は、変調磁場の周波数、大きさ、レスポンスが100kHz、6.3G、0.01秒である。過酸化ラジカルの有無は、それと帰属されるピークの有無でそれぞれ判断した。

(5) 伸長粘度測定

伸長粘度( $\eta^*$ )は一定速度で引張歪を受けた時の熔融状態にある試料の応力と歪とを測定することにより得られる。 $\log \eta^*$ と $\log t$ の曲線は、熔融樹脂を東洋精機社製キャピラリーレオメータ(キャピラリー直径: 3mm、長さ: 15.03mm、流入角度: 90度)を用い、230℃、30mm/分の条件で押し出して得られたストランドをサンプルとして、東洋精機社製の回転クランプ式伸長レオメータを用い、180℃、歪速度0.1/secの条件で測定して得られた。

【0018】(6) T型剥離強度の測定

吉井鉄工社製40mm $\phi$ Tダイ成形機を用いて、ダイス温度230℃、エアギャップ10cm、チルロール温度30℃、チルロール速度3.5m/分の条件で厚さ60 $\mu$ mのフィルムを作成した。得られたフィルムを15mm幅のタンザク状に切り、2枚重ね合わせ、テスター産業社製のヒートシーラーで温度150℃、圧力2kg/cm $^2$ で1秒間ヒートシールを行った。得られたサンプ

ルを相対湿度50%、温度23℃の恒温室に2日放置後、引張速度300mm/分でT型剥離強度を測定した。

【0019】(7)ヘーズ(曇価)の測定  
サンプルとしてプレス成形品を用いて行った。プレス成形品は0.5mm tで、10cm×10cmの専用金型を用い、230℃で5分間予熱、脱気後、60kg/cm<sup>2</sup>で5分間加圧した後、30℃の冷却を行い、5分間60kg/cm<sup>2</sup>で加圧して作成した。ヘーズ値は、JIS K-7105に準拠し、スガ試験器社製ヘーズメータにより求めた。

(8)紡糸性の評価  
トービード型の紡糸装置(ノズルの長さ:10mm、穴の径:0.6mmφ、穴の数:68個)を用い、280℃から300℃の範囲でMFRにより成形温度を制御し、スクリーモータ回転数を300rpm、吐出量を9.6g/10分の条件として紡糸を行なった。ドラフト比( $v_1/v_0$ ;但し、 $v_0$ はノズル出口での速度、 $v_1$ は巻取り時の速度、)が1000の際の紡糸の可否を紡糸性の評価とした。

【0020】(重合体の作製)  
固体触媒成分の調製

(工程1)窒素雰囲気下、無水塩化マグネシウム47.6g(500mmol)、デカン259ミリリットルおよび2-エチルヘキシルアルコール234ミリリットル(1.5mol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸11.1g(75mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン2.0リットル(18mol)中に1時間にわたって全量滴化した。滴化終了後、混合溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に到達したところでフタル酸ジイソブチル26.8ミリリットル(125mmol)を添加し、2時間110℃で攪拌反応させた。反応終了後、熱時濾過にて固体成分を採取し、その後、この反応物に四塩化チタン2.0リットル(18mol)を懸濁させた後、110℃で2時間処理させた。処理終了後、再度、熱時濾過にて固体成分を採取し、110℃のデカン2.0リットルで7回、室温のヘキサン2.0リットルで3回で洗浄した。

【0021】(工程2)四塩化チタン19g(100mmol)を含むヘキサン1.0リットルの溶液にフタル酸ジイソブチル27.8g(100mmol)を0℃を維持しながら約30分間滴下した。滴下終了後、40℃に昇温し30分間反応させた。反応終了後、固体成分を採取し、ヘキサン500ミリリットルで5回洗浄し目的物を得た。(工程3)上記で得られた固体触媒40gをトルエン600ミリリットルに懸濁させ、25℃でTiCl<sub>4</sub> [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>] 10.3g(22m

mol)と1時間反応させた。反応終了後、四塩化チタン200ミリリットル(1.8mol)を加えて、110℃で2時間反応させた。反応終了後、熱時濾過にて固体成分を採取し、その後、この反応物にトルエン600ミリリットル、四塩化チタン200ミリリットル(1.8mol)を懸濁させた後、110℃で2時間反応させた。反応終了後、再度熱時濾過にて固体成分を採取し、110℃のトルエン1.0リットルで7回、室温のヘキサン1.0リットルで3回で洗浄した。

【0022】予備重合触媒成分の調製  
窒素雰囲気下、内容積3リットルのオートクレーブ中に、n-ヘプタン500ミリリットル、トリエチルアルミニウム6.0g(0.053mol)、 $\alpha$ -ブチルトリメトキシシラン3.1g(0.017mol)、及び上記で得られた固体触媒成分100gを投入し、0~5℃の温度範囲で5分間攪拌した。次に固体成分1gあたり10gのプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃の温度範囲で1時間予重合した。得られた予重合触媒は、n-ヘプタン500ミリリットルで3回洗浄を行い、以下の重合に使用した。

【0023】プロピレンの重合  
(A-1:PP-1)窒素雰囲気下、内容積60リットルの攪拌機付きオートクレーブ1機を用いて、以下の様に重合を行った。上記の方法で調製された予備重合触媒成分2.0g、トリエチルアルミニウム11.4g(100mmol)、 $\alpha$ -ブチルトリメトキシシラン5.9g(33mmol)をいれ、ついでプロピレン18kg、ポリマーのMFRが0.5g/10分になるように水素を供給し、70℃で30分間重合を行った。未反応ガスをバージして目的のポリプロピレンを得た。PPのアイソタクティックペンタッド分率は0.994であった。得られたPPのMFRは0.5g/10分であった。

(A-1:PP-2)東ソー・アクゾ社製AA形三塩化チタン6g、ジエチルアルミニウムクロライド23.5gを触媒成分として用い、プロピレン18kg、ポリマーのMFRが0.5g/10分になるように水素を供給し、85℃で30分間重合を行った。未反応ガスをバージして目的のポリプロピレンを得た。PPのアイソタクティックペンタッド分率は0.941であった。得られたPPのMFRは0.5g/10分であった。

【0024】(A-1:PP-3)窒素雰囲気下、内容積60リットルの攪拌機付きオートクレーブ1機を用いて、以下の様に重合を行った。上記の方法で調製された予備重合触媒成分2.0g、トリエチルアルミニウム11.4g(100mmol)、 $\alpha$ -ブチルトリメトキシシラン5.9g(33mmol)をいれ、ついでプロピレン18kg、ポリマーのMFRが30g/10分になるように水素を供給し、70℃で30分間重合を行った。未反応ガスをバージして目的のポリプロピレンを得た。得られたPPのアイソタクティックペンタッド分率

は0.994であった。得られたPPのMFRは32.8 g/10分であった。

(A-1: PP-4) 窒素雰囲気下、内容積60リットルの攪拌機付きオートクレーブ1機を用いて、以下のように重合を行った。上記の方法で調製された予備重合触媒成分2.0 g、トリエチルアルミニウム11.4 g (100 mmol)、 $\alpha$ -ブチルトリメチキシラン5.9 g (33 mmol)をいれ、ついでプロピレン18 kg、ポリマーのエチレン含量が1.5重量%、MFRが1 g/10分になるように、エチレンおよび水素を供給し、70℃で30分間重合を行った。未反応ガスをパージして目的のプロピレン-エチレン共重合体を得た。得られたランダム共重合体のMFRは0.8 g/10分、エチレン含量は1.2重量%であった。

【0025】(A-1: PP-5) また、プロピレン-エチレンブロック共重合体として、前述のPP-1同様の触媒調製及び予備重合を行った後、次の本重合を行って得たものを用いた。

第1段重合: ホモポリプロピレンの重合

窒素雰囲気下、内容積が60リットルの攪拌器付きオートクレーブに前記方法で調製された予備重合固体触媒2.0 g、トリエチルアルミニウム11.4 g、ジシクロペンチルジメチキシラン6.84 gを投入し、ついで、プロピレン、水素を装入し、70℃に加温し1時間重合を行なった。1時間経過後、未反応のプロピレンを除去し、反応を終結した。反応終了後、反応生成物をサンプリングした。

第2段重合: プロピレン-エチレン共重合体の重合

次に、エチレン/プロピレンの混合比を調製すると同時に水素を供給し、温度70℃で40分間重合した。反応後未反応ガスを除去し、MFRが0.75 g/10分、エチレン含量が13.9重量%、ゴム成分含有量が19.7重量%であり、かつゴム成分のプロピレン含量が34.7重量%であるブロック共重合体を得た。

【0026】( $\gamma$ 線照射ポリプロピレン樹脂の作製)

(A2:  $\gamma$ PP-1) 上記のPP-1 (MFR=0.5 g/10分、IP=0.994: 本文中の(式3)を満足する)をコーガイソトープ(株)の $\gamma$ 線照射装置

(自動照射台)を使用し、活性酸素濃度が5.6%の窒素雰囲気下で50 kGy (最低線量47.5 kGy、最高線量52.6 kGy、パースペックス線計で測定)照射した。照射後のMFRは5.6 g/10分であった。過酸化ラジカルが存在することをESR測定で確認した。

(A2:  $\gamma$ PP-2) 上記のPP-1 (MFR=0.5 g/10分、IP=0.994: 本文中の(式3)を満足する)をコーガイソトープ(株)の $\gamma$ 線照射装置(自動照射台)を使用し、活性酸素濃度が5.6%の窒素雰囲気下で50 kGy (最低線量47.5 kGy、最高線量52.6 kGy、パースペックス線計で測定)照射した。その後、170℃エアー中で熱処理を行った。MFRは100 g/10分であった。過酸化ラジカルが存在しないことをESR測定で確認した。

(A2:  $\gamma$ PP-3) 上記のPP-2 (MFR=0.5 g/10分、IP=0.941: 本文中の(式3)を満足しない)をコーガイソトープ(株)の $\gamma$ 線照射装置(自動照射台)を使用し、活性酸素濃度4.8%の窒素雰囲気下で50 kGy (最低線量47.5 kGy、最高線量52.6 kGy、パースペックス線計で測定)照射した。照射後のMFRは58.2 g/10分であった。過酸化ラジカルが存在することをESRで確認した。

【0027】(ポリプロピレン系樹脂組成物の作製)

実施例1~5、比較例1~4

表1に示す(A1)成分のポリプロピレン樹脂(PP-1~PP-5)と、表2に示す(A2)成分の $\gamma$ 線照射したポリプロピレン樹脂( $\gamma$ PP-1~ $\gamma$ PP-3)ならびにジ- $\alpha$ -ブチル-p-クレゾールを0.05重量部、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ブチルヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.1重量%およびカルシウムステアレート0.1重量部配合し、川田製作所社製スーパーミキサー(SMV20型)を用いて混合し、中谷機械社製二軸押出機(AS30型)を用い、温度230℃でペレット化した。押出機のスクリー回転数は100 rpmであった。

【表1】

		PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5
エチレン含量	wt %	0	0	0	1.2	13.9
MFL	g/10分	0.5	0.5	32.8	0.8	0.75
IP		0.994	0.941	0.994	0.994	0.991

【表2】

		$\gamma$ PP-1	$\gamma$ PP-2	$\gamma$ PP-3
MFR		0.5	0.5	0.5
IP		0.994	0.994	0.941
(式3)の適否		○	○	×
照射線量		50	50	50
照射雰囲気	活性酸素濃度(O <sub>2</sub> )	5.6 %	5.6 %	4.8 %
照射後の熱処理		—	有り(170度)	—
照射後MFR		5.6	100	58.2
過酸化ラジカル	有 無	有り	無し	有り

得られた各ポリプロピレン樹脂組成物の諸物性を測定した。結果を表3に示す。 【表3】

	有り		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a)	PP-1	wt %	99	97				97		100	90
	PP-2	wt %							97		
	PP-3	wt %					97				
	PP-4	wt %			95						
	PP-5	wt %				97					
(b)	$\gamma$ PP-1	wt %	1	3	5	3	3				10
	$\gamma$ PP-2	wt %						3			
	$\gamma$ PP-3	wt %							3		
組成物	$\beta$ 晶分率	%	26	42	26	42	15	0	2	0	47
	$\beta$ (30)	%	26	42	26	42	15	0	2	0	47
	$\beta$ (100)	%	20	35	20	36	11	0	2	20	39
	$\beta$ (30) > $\beta$ (100)	適否	○	○	○	○	○	×	×	×	○
	式2の適否	適否	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	MFR	g/10分	1.4	1.7	2.3	2.1	31.5	3.5	2.2	0.6	2.8
	T型剝離強度	kgf/15mm	1.6	1.8	2.4	3.4	1.5	0.31	0.53	0.29	2.1
	ヘーズ	%	79.5	88.2	77.6	92.6	69.6	25.8	47.3	30.2	88.6
	紡糸性	可否	○	○	○	○	○	○	○	○	×

また、実施例2及び比較例4のポリプロピレン樹脂組成物について、伸長粘度 $\eta$ の経時変化を図1に示す。図1に示すように、実施例2のポリプロピレン樹脂組成物の場合、 $\log \eta^*$ の曲線①と、その $\log \eta^*$ の $\log t = 0$ での接線 $f(\log t)$ とを比較すると、 $\log \eta^*$ の曲線の最大値 $\log \eta^* \max$ は、そのとき $(\log t \max)$ の接線 $f(\log t)$ の値 $(f(\log t \max))$ よりも小さくなっている。対して、比較例4の場合、 $\log \eta^*$ の曲線②と、その $\log \eta^*$ の $\log t = 0$ での接線 $f'(\log t)$ とを比較すると、 $\log \eta^*$ の曲線の最大値 $\log \eta^* \max$ は、そのとき $(\log t' \max)$ の接線 $f'(\log t)$ の値 $(f'(\log t' \max))$ よりも大きくなっている。このような比較例4のポリプロピレン系

樹脂組成物であると、溶融張力が高くなり特に延伸性が悪化することから、紡糸性が低下する。

【0028】

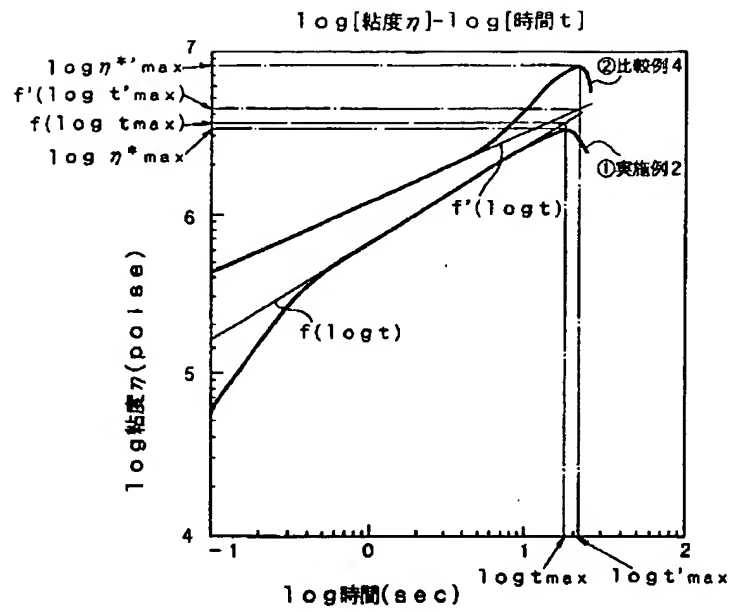
【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、成形性、熱融着性、外観に優れることから、射出成形分野、繊維等の延伸分野に好適に用いられる。また、外観は不透明であるため、シャンプー用容器等の中の見えない容器の用途としても好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\log t$ に対する $\log \eta^*$ の関係を示すグラフである。

【図2】ポリプロピレンのESRスペクトルである。

【図1】



【図2】

